



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Publication number:

**0 444 809 A1**

12

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 91301284.5

51 Int. Cl.5: C03C 15/00, C03C 25/06,  
C03C 25/04, G02B 6/42

22 Date of filing: 19.02.91

30 Priority: 28.02.90 US 486350

43 Date of publication of application:  
04.09.91 Bulletin 91/36

84 Designated Contracting States:  
DE FR GB

71 Applicant: AMERICAN TELEPHONE AND  
TELEGRAPH COMPANY  
550 Madison Avenue  
New York, NY 10022(US)

72 Inventor: Blonder, Greg E.  
112 Mountain Avenue  
Summit, New Jersey 07901(US)  
Inventor: Johnson, Bertrand Harold  
60 Possum Way  
Murray Hill, New Jersey 07974(US)

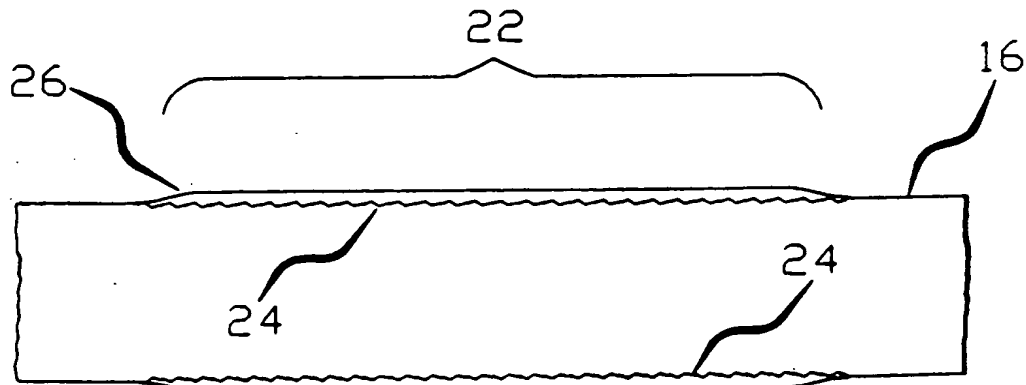
74 Representative: Johnston, Kenneth Graham et  
al  
AT&T (UK) LTD. AT&T Intellectual Property  
Division 5 Mornington Road  
Woodford Green Essex, IG8 OTU(GB)

54 Matte finishes on optical fibers and other glass articles.

57 A mixture of buffered hydrofluoric acid (e.g., HF and  $\text{NH}_4\text{F}$ ) and a treating agent (e.g., acetic acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid or formic acid) is used to produce a matte finish (24) on the pure silica cladding (16), on

a borosilicate glass tube and on a sodium lime glass plate. The matte finish may be used to increase the adhesion of other materials to the glass (e.g., of metal coatings (26) to silica fibers) or to reduce glare.

### FIG. 2



EP 0 444 809 A1



## Background of the Invention

This invention relates to techniques for forming a matte finish on a glass article such as an optical fiber or a glass plate.

In the manufacture of glass articles, such as plate glass, it is often desirable to reduce glare by forming a textured surface, known as a matte finish, on the article to scatter light and reduce specular reflections. The following patents are representative:

H. Niederprun et al., U.S. Patent No. 4,055,458, discloses the mat (matte) etching of glass (e.g., plate glass) by means of liquids containing hydrofluoric acid and a soluble fluorine-containing wetting agent, e.g., perfluoroalkane sulfonic acid quaternary ammonium salt, a perfluoroalkane carboxylic acid salt, an alkoxylation product of a perfluoroalkane sulfonamide, or the like.

J. W. Falls, U.S. Patent No. 3,616,098, describes glare-reducing glass produced by including an undissolved inorganic salt (e.g., potassium bifluoride, sodium bifluoride or calcium phosphate) in a hydrofluoric acid bath saturated with ammonium bifluoride or other salt.

On the other hand, in optical fiber technology, in particular the silica fiber segment of that art related to hermetic packaging of optoelectronic devices, it is well-known to form a metal coating on the exterior silica surface (cladding) of the fiber in order to solder the fiber to the package. The prevalent prior art technique for depositing the metal coating is sputtering. This approach, however, is not without its limitations: (1) The need for a sputtering machine is cumbersome and expensive; (2) Most sputtering machines are designed to deposit metal onto planar (e.g., semiconductor wafer) surfaces. The cylindrical surface of a fiber and pragmatic considerations have led prior art workers to utilize two separate sputtering steps - the first to deposit metal onto essentially half the cylindrical surface and the second to deposit onto the other half. However, where the "halves" meet, undesirable seams are formed which decrease reliability; and (3) The sputtering process requires a vacuum environment to reduce background contamination. This requirement inherently precludes having attached to the fiber anything which would introduce contamination into the vacuum chamber. Thus, one would remove the plastic jacket which coats the fiber and, furthermore, would avoid attaching a silicon block mount or pigtail connector, for example.

Therefore, a metal deposition process which can uniformly coat curved surfaces and which is not so contamination sensitive, such as electroplating, might be more desirable were it not for the fact that the electroplating of metal onto glass fibers

suffers from poor adhesion.

## Summary of the Invention

In accordance with one aspect of the invention, a matte finish is produced on at least a portion of a glass article by subjecting that portion to a mixture comprising a fluorine-based etchant and a treating agent comprising an acid which by itself, does not significantly etch the article. Illustratively the treating agent is selected from the group consisting of acetic acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, and formic acid. Depending on the particular treating agent chosen, matte finishes can be formed on a variety of glass materials (e.g., borosilicate glass, pure silica and sodium lime glass) and on a variety of articles (e.g., glass tubes, silica optical fibers and glass plates).

Applications of the invention range from the packaging of optoelectronic components to the reduction of glare on glass plates and the like. In the former case, an illustrative embodiment of the invention involves forming a matte finish on the portion of a fiber to be soldered or otherwise hermetically sealed through the wall of the package. Before actually sealing the fiber to the package a metal coating is deposited, preferably electroplated, onto the matte finish portion. The matte finish enhances the adhesion of the coating and thus eliminates the need to rely on expensive, cumbersome and less uniform prior art sputtering techniques.

Another embodiment of the invention, therefore, is a silica optical fiber having a matte finish on at least a portion of an exterior silica surface of the fiber. Yet another embodiment is such a fiber with a metal coating on the matte finish portion, and still a third embodiment is an optoelectronic package incorporating such fibers.

## Brief Description of the Drawing

The invention, together with its various features and advantages, can be readily understood from the following more detailed description taken in conjunction with the accompanying drawing, in which:

FIG. 1 is a schematic cross-sectional view of an optoelectronic package with an optical fiber hermetically sealed in a sidewall of the package; and

FIG. 2 is a schematic cross-sectional view of a metalized optical fiber in accordance with one embodiment of the invention.

## Detailed Description

Turning now to FIG. 1, there is shown a her-



metic package 10 for an optoelectronic component 12 (e.g., a semiconductor laser or photodiode) mounted on a block or carrier 14. In order to allow light to communicate between the interior and exterior of the package an optical fiber 16 is inserted through a hole in the sidewall 18. The fiber 16 is aligned with the component 12 by well-known means not shown, and the end of the fiber adjacent component 12 has a lens thereon to enhance coupling efficiency. Illustratively, the lens is formed by an etching process. A hermetic seal 20 is formed between the wall and the fiber, illustratively by soldering. In order to ensure that a good quality seal is formed the portion 22 of the fiber which extends through the wall is metalized.

In accordance with one aspect of the invention, as depicted in FIG. 2, the metalization of the fiber is preceded by an etching process which produces a textured or matte finish 24 to enhance adhesion of the metal coating 26. As a consequence, relatively uniform metal coatings may be deposited by straight-forward, well-known electroplating (e.g., of layers of Ni and Au), rather than by sputtering.

In general, the textured or matte finish is formed by subjecting the desired portion of the fiber to a mixture comprising a fluorine-based etchant and a treating agent comprising an acid which by itself does not significantly etch glass. In a preferred embodiment for use with silica fibers, the etchant comprises buffered hydrofluoric acid and the treating agent comprises acetic acid, hydrochloric acid or sulfuric acid.

#### Example I

Single mode and multimode optical fibers having pure silica claddings and 125  $\mu\text{m}$  outside diameters were subjected to a mixture comprising by volume 25% of 3:1 BOE and 75% of the commercially available, electronic grade treating agent described below. The BOE (buffered oxide etch) solution contained 3 parts of 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  to 1 part 49% HF by volume and this is known as 3:1 BOE. In each case below the mixture was at a temperature of about 20°C and the fiber was exposed to the mixture for about 50 minutes.

When 99% acetic acid as used as the treating agent, the mixture produced a fine grain ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) matte finish on the exterior surface (silica cladding) of the fibers. This mixture was very attractive because it etched the fiber uniformly, not selectively (i.e., the etch rate was not dependent on the doping concentration or dopant species across the fiber end face). Moreover, we have found that matte finishes are produced when the proportion of acetic acid to 3:1 BOE exceeds about 55%.

When 37% hydrochloric acid or 97% sulfuric acid was used as the treating agent, both mixtures

produced a fine grain ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ) orange peel finish on the exterior surface (silica cladding) of the fiber. Note, the mixture of BOE and sulfuric acid was exothermic, and the fiber was not brought into contact with the mixture until the latter had cooled to about 20°C. In addition, the hydrochloric acid treating agent generated a precipitate (probably  $\text{NH}_4\text{F}$  salt).

When, however, 70% nitric acid, 88% formic acid or 86% phosphoric acid was used in the treating agent, the fiber remained smooth - no matte or otherwise textured finish was observed.

As noted earlier, the invention is applicable to glass articles other than optical fibers. Examples II and III, below, relate to glass tubes and glass plates, respectively.

#### Example II

Borosilicate glass (e.g., Pyrex) tubes were subjected to a mixture comprising by volume 25% of 3:1 BOE, as defined in Example I, and 75% of a commercially available, electronic grade treating agent. Exposure was at about 20°C for about 50 minutes.

When 99% acetic acid was used as the treating agent, a fine grain ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) matte finish was produced on the exposed surfaces of the tube.

When 86% phosphoric acid was used as the treating agent, a diffuse, crystal-shaped matte finish with feature sizes of  $\approx 5 \mu\text{m}$  was produced on the exposed surfaces of the tubes.

When 88% formic acid was used as the treating agent, the portion of the tubes below the surface of the liquid mixture did not exhibit any observable matte or otherwise textured finish. However, a matte finish was produced on the portion of the tube above the surface of the mixture; this result indicates that the vapor phase of the mixture produced the matte finish.

When, however, 97% sulfuric acid, 70% nitric acid or 37% hydrochloric acid was used as the treating agent, the tubes remained smooth - no matte or otherwise textured finish was observed.

#### Example III

A sodium lime glass plate was subjected to a mixture comprising by volume 25% of 3:1 BOE, as defined in Example I, and 75% of commercially available, electronic grade 99% acetic acid. Exposure was at about 20°C for about 50 minutes. A fine grain ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) matte finish was produced on the surfaces of the plate.

In summary, it appears that acetic acid is preferred as a treating agent inasmuch as mixtures containing it produced a fine grain matte finish on all three types of glass articles and etching was



essentially uniform (i.e., nonselective with respect to different species, e.g., dopants) in different regions of the article.

It is to be understood that the above-described arrangements are merely illustrative of the many possible specific embodiments which can be devised to represent application of the principles of the invention. Numerous and varied other arrangements can be devised in accordance with these principles by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention. In particular, other proportions of BOE to treating agent (e.g., a few percent BOE to as much as about 50% BOE) and other proportions of HF and  $\text{NH}_4\text{F}$  to water (e.g., 3:1 to 7:1) are expected to be suitable. In general, however, as with acetic acid, it is expected that a relatively high proportion of the treating agent is required to produce the desired textured or matte finish. Likewise, a relatively broad range of etching times and temperatures can be used effectively.

#### Claims

1. A method of forming a textured or matte finish on at least a portion of a glass article by subjecting said portion to a mixture characterized by a fluorine-based etchant and a treating agent, said agent comprising an acid which, by itself, does not significantly etch said article.
2. The method of claim 1 wherein said etchant comprises buffered hydrofluoric acid and said treating agent is an acid selected from the group consisting of acetic acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid and formic acid.
3. The method of claim 2 wherein said article is an optical fiber having a silica cladding on which said finish is formed and wherein said treating agent is selected from the group consisting of acetic acid, hydrochloric acid and sulfuric acid.
4. The method of claim 2 wherein said article comprises borosilicate glass and said treating agent is selected from the group consisting of acetic acid, phosphoric acid and formic acid.
5. The method of claim 2 wherein said article comprises sodium lime glass and said treating agent comprises acetic acid.
6. The method of any one of claims 1 to 5 wherein said mixture comprises by volume about 25% of 3:1 BOE and 75% of said treating agent.
7. The method of claim 3 further including depositing a metal layer on said portion having a textured or matte finish.
8. The method of claim 7 wherein said metal layer is deposited by electroplating.
9. A silica optical fiber having a textured or matte finish on at least a portion of an exterior surface thereof.
10. The fiber of claim 9 including a metal layer disposed on said portion.
11. An optoelectronic package comprising an optoelectronic device, a fiber according to claim 10 aligned in optical communication with said device, said fiber extending through an aperture in said package, said metal layer being hermetically sealed in said aperture to said package.





FIG. 1

10

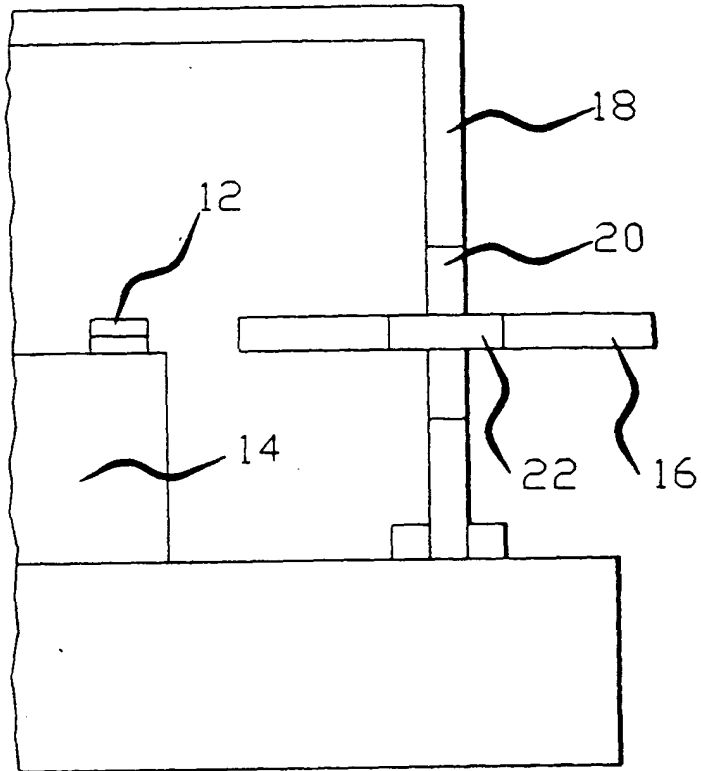
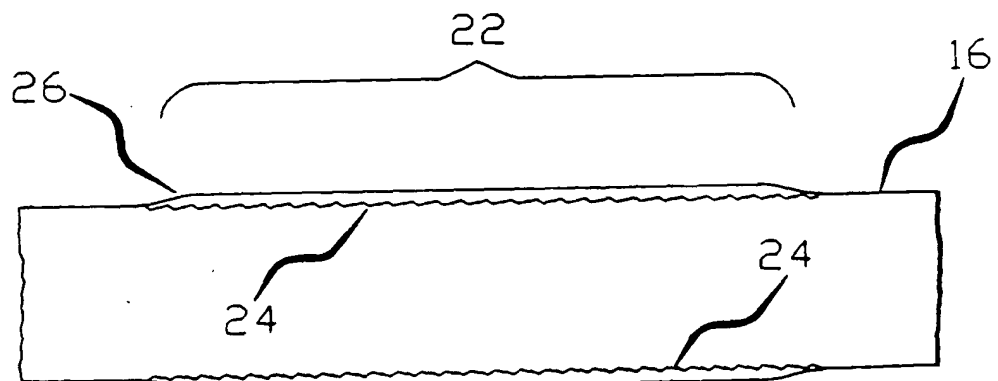


FIG. 2





1. 1. 1.

1.



European  
Patent Office

## EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 30 1284

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
X,Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 318 (C-381)(2374) 29 October 1986, & JP-A-61 127642 (NEOS CO LTD) 14 June 1986, * the whole document *	1-3,7-8, 9-11	C 03 C 15/00 C 03 C 25/06 C 03 C 25/04 G 02 B 6/42
Y,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 133 (P-362)(1856) 08 June 1985, & JP-A-60 17410 (NIPPON DENKI KK) 29 January 1985, * the whole document *	9-11,1-8	
X	GB-A-1 276 550 (CRODA BOWMANS CHEMICALS LTD) * the whole document *	1-2,4-6	
X	CH-A-5 124 02 (C. LECHMANN) * the whole document *	1-2	
X	FR-A-1 534 990 (CORNING GLASS WORKS) * the whole document *	1-2	
X	US-A-3 551 228 (M. METH) * the whole document *	1-2	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 118 (C-111)(996) 02 July 1982, & JP-A-57 47744 (TOYO GLASS KK) 18 March 1982, * the whole document *	1-2	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)  C 03 C G 02 B
A	DE-A-3 516 899 (ANT NACHRICHTENTECHNIK GMBH) * the whole document *	1-7,9	
A	US-A-4 265 699 (I. LADANY) * the whole document *	1-11	
		-/-	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search		Date of completion of search	Examiner
Berlin		11 June 91	KUEHNE H C
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention  E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons  & : member of the same patent family, corresponding document			





European  
Patent Office

## EUROPEAN SEARCH REPORT

Page 2

Application Number

EP 91 30 1284

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 415 (P-781)(3262) 04 November 1988, & JP-A-63 153510 (FUJITSU LTD) 25 June 1988, * the whole document *	1-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 190 (P-378)(1913) 07 August 1985, & JP-A-60 59309 (NIPPON DENKI KK) 05 April 1985, * the whole document *	9-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 35 (P-175)(1180) 10 February 1983, & JP-A-57 188007 (NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA) 18 November 1982, * the whole document *	1-6	
D,A	US-A-3 616 098 (J.W. FALLS) * the whole document *	1-11	
A,D,A	FR-A-2 320 275 (BAYER AG) * the whole document & US-A-4055458 *	1-6	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search		Date of completion of search	Examiner
Berlin		11 June 91	KUEHNE H C
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b>			
X : particularly relevant if taken alone			
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category			
A : technological background			
O : non-written disclosure			
P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention			
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date			
D : document cited in the application			
L : document cited for other reasons			
& : member of the same patent family, corresponding document			



1

2

3

4

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 22 January 2001 (22.01.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/02752	<b>Applicant's or agent's file reference</b> MIWA-1
<b>International filing date (day/month/year)</b> 26 April 2000 (26.04.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 27 April 1999 (27.04.99)
<b>Applicant</b> MIWA, Hiroshi	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 November 2000 (27.11.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Kiwa Mpay  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---





# PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/64828  
PCT/JP00/02752

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MATSUO, Kenichiro  
1st Floor, Imaizumikoporasu  
4-26, Imaizumi 2-chome  
Chuo-ku, Fukuoka-shi  
Fukuoka 810-0021  
JAPON

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 02 November 2000 (02.11.00)		
<b>Applicant's or agent's file reference</b> MIWA-1		<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>International application No.</b> PCT/JP00/02752	<b>International filing date (day/month/year)</b> 26 April 2000 (26.04.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 27 April 1999 (27.04.99)
<b>Applicant</b> MIWA, Hiroshi		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**AU,KR,US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**AE,BG,CA,CN,EP,HU,IN,JP,MX,NO,NZ,PL,RO,RU,ZA**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
 02 November 2000 (02.11.00) under No. WO 00/64828

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer <p style="text-align: center;">J. Zahra</p>
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MATSUO, Kenichiro  
1st Floor, Imaizumikoporasu  
4-26, Imaizumi 2-chome  
Chuo-ku, Fukuoka-shi  
Fukuoka 810-0021  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 27 October 2000 (27.10.00)	
Applicant's or agent's file reference MIWA-1	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP00/02752	International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
Applicant MIWA, Hiroshi	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 1999 (27.04.99)	11/119510	JP	28 August 2000 (28.08.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No. (41-22) 338.83.38





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C03C 15/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/64828</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02752</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月26日(26.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/119510      1999年4月27日(27.04.99)      JP</p> <p>(71) 出願人 ; および (72) 発明者 三輪 博(MIWA, Hiroshi)[JP/JP] 〒814-0022 福岡県福岡市早良区原四丁目3-3-704 Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 松尾憲一郎, 外(MATSUO, Kenichiro et al.) 〒810-0021 福岡県福岡市中央区今泉二丁目4番26号 今泉コーポラス1階 Fukuoka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国    AE, AU, BG, CA, CN, HU, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, US, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title:    GLASS ETCHING COMPOSITION AND METHOD FOR FROSTING USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称    ガラスエッチング組成物およびこれを用いたガラス表面のフロスト加工法</p> <p>(57) Abstract A glass etching composition, characterized as comprising 1 to 10 w/v % (preferably, 2 to 5 w/v %) of a fluorinated compound, 20 to 80 v/v % (preferably, 20 to 50 v/v %) of water and 20 to 80 v/v % (preferably, 50 to 80 v/v %) of a water-miscible organic solvent. The glass etching composition is not hazardous to a human body and is free from the problem of environmental pollution and can be used for easy frosting on a glass surface.</p>		

(57)要約

人体への危険性および環境汚染の問題を解決したガラスエッチング組成物およびガラス表面への手軽なフロスト加工法に関する。

フッ化物は1～10w/v% (好ましくは2～5w/v%)、水は20～80v/v% (好ましくは20～50v/v%)、水混和性有機溶媒は20～80v/v% (好ましくは50～80v/v%) としたことを特徴とするガラスエッチング組成物を提供せんとするものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ニュー・ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

### ガラスエッチング組成物およびこれを用いたガラス表面のフロスト加工法 技術分野

本発明は、フッ酸を含まない比較的低濃度のフッ化水素アンモニウムと水混和性有機溶媒と水を用いて液体状およびゲル状のガラスエッチング組成物を構成し、このガラスエッチング組成物を用いることにより、手軽に平面や曲面および管状その他任意形状のガラス表面にフロスト加工を施すことのできるガラスエッチング組成物およびこれを用いたガラス表面のフロスト加工法に関する。

### 背景技術

従来、ガラス表面にフロスト加工を行うに際しては、フッ酸および硫酸あるいは硝酸を含有する水溶液が最も代表的なものであった。しかし近年、人体に非常に有害かつ環境汚染を引き起こすフッ酸のような原因物質の使用を避ける試みがなされてきた。例えば、特公平 8-5694 では、フッ化水素アンモニウム、水、塩化第二鉄、ショ糖およびグリセリンを含むガラスエッチング組成物が開示されている。

しかし、特公平 8-5694 ではフッ化水素アンモニウムの濃度は 25～35 重量％必要としているが、この時の溶剤としてのグリセリンの割合は 90％程度でありさらに流れ修正剤としてショ糖を 12～26 重量％含むと共に活性剤として塩化第 2 鉄 3.5～7.5 重量％含んでいる。これはおそらくグリセリンでガラス表面に被膜を形成させるために用いたと思われる。しかしながらこのガラスエッチング組成物では多量のグリセリンや塩化第 2 鉄を含むため、フッ化水素アンモニウムの拡散性が低下しエッチングの反応性は著しく減殺されている。従って粘性が極めて高いため精密な模様や図柄が現出できないと共に、高濃度のフッ化水素アンモニウムの存在により危険性が極めて高く簡便に使用できないため、日常性がなく特殊な用途にしか用いられないという欠点があった。

本発明は、ガラスエッチング組成物およびこれを用いたガラス表面へのフロスト加工法により上記欠点を解消するものである。

#### 発明の開示

本発明は、 $1 \sim 10 \text{ w/v} \%$ （好ましくは $2 \sim 5 \text{ w/v} \%$ ）のフッ化物に $20 \sim 80 \text{ v/v} \%$ （好ましくは $20 \sim 50 \text{ v/v} \%$ ）の水および $20 \sim 80 \text{ v/v} \%$ （好ましくは $50 \sim 80 \text{ v/v} \%$ ）の水混和性有機溶媒を加えて液体状としたガラスエッチング組成物を提供せんとするものである。

また、本発明は、次の構成にも特徴を有するものである。

（１） 上記記載の液体状ガラスエッチング組成物にゲル化剤を添加してなるゲル状のガラスエッチング組成物。

（２） 上記のいずれかに記載の組成物に安定剤としてショ糖を添加してなるガラスエッチング組成物。

（３） 上記のいずれかに記載の組成物に界面活性剤を添加してなるガラスエッチング組成物。

（４） 上記のいずれかに記載の組成物に酢酸、クエン酸、リン酸のうちいずれか１個およびそれらの緩衝剤を加えて任意のPHにしてなるガラスエッチング組成物。

（５） 上記のいずれかに記載の組成物に色素を加えて着色してなるガラスエッチング組成物。

（６） フッ化物がフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素アンモニウムから選ばれる少なくとも１つの化合物である上記のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。

（７） 水が水道水、イオン交換水、蒸留水、地下水、湧水、ろ過水のいずれかまたはそれらの二個以上の混合物である上記いずれかに記載のガラスエッチング組成物。

（８） 水混和性有機溶媒がグリセリンやメチルグリコール、エチルグリコール、



## 3

メチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類やエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類やメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2, 3-プロパントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール等のアルコール類から選ばれる少なくとも1つの化合物である上記のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。

(9) ゲル化剤がヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、トラガントガム、キサンタムガム、ベントナイト、ビーガム、ゼラチン、寒天、ポリアクリン酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、アクリン酸エステル系重合体、イソブチルマレイン酸共重合体、アクリン酸/メタクリル酸共重合体、アクリン酸/マレイン酸共重合体およびこれ等に準ずる物から選ばれる少なくとも1つの化合物である上記のいずれかに記載のゲル状のガラスエッチング組成物。

(10) 界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カルシウム、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸塩等のアニオン性界面活性剤やポリオキシエチレンアセチルエーテ

ル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンオレエート、ソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の非イオン性界面活性剤やジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキルベタイン等の両性界面活性剤およびオクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1つの化合物である上記のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。

(11) ガラス表面を洗浄した後、洗浄液を完全に拭き取り、ガラス表面のエッチングが必要でない部分をマスキング法により遮蔽し、上記のいずれかに記載の液体状のガラスエッチング組成物に浸漬するかあるいは塗布してエッチングを行い、ガラス表面を再び洗浄し、マスキング部分と共にガラス表面に残留したガラスエッチング組成物を除去することを特徴とするガラス表面のフロスト加工法。

(12) ガラス表面を洗浄した後、洗浄液を完全に拭き取り、ガラス表面のエッチングが必要でない部分をマスキング法により遮蔽し、上記のいずれかに記載のゲル状のガラスエッチング組成物に浸漬するかあるいは筆および刷毛で塗布

## 5

しまたはチューブより押し出してガラス表面に塗布しエッチングを行い、ガラス表面を再び洗浄し、マスキング部と共にガラス表面に残留したガラスエッチング組成物を除去することを特徴とするガラス表面のフロスト加工法。

(13) 洗浄液が水、石鹼、家庭用洗剤のいずれかである上記のいずれかに記載のガラス表面のフロスト加工法。

(14) マスキングを油性ペン、油性絵具、樹脂絵具、アクリル絵具、マスキングテープ、シール、シルクスクリーン印刷法、その他の印刷法のいずれかにより行う上記のいずれかに記載のガラス表面のフロスト加工法。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施例を詳細に説明する。

#### 実施例 1

フッ化水素アンモニウムを 3～30 w/v % 含む水性溶液 1 容量に食用青色 1 号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコールまたはエチレングリコールまたはグリセリンのいずれか 2 容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は 1～10 w/v % である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム 12 g に水を加えて溶解し 100 ml とした後、食用青色 1 号を 0.5 mg 加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを 200 ml 加えて混和し全量が 300 ml のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は 4 w/v %、水の濃度は 33.3 v/v %、プロピレングリコールの濃度は 66.7 v/v % である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦 100 mm × 横 100 mm × 厚さ 2 mm の平面ガラス、サイズが外径 50 mm × 高さ 95 mm × 厚さ 1 mm のガラスコップおよびサイズが直径 90 mm の鏡を用いた。このガラス板、ガラスコップおよび鏡を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に 5～15 分間浸漬する。ガラ

ス板、ガラスコップおよび鏡を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。フッ化水素アンモニウムの濃度に依存してフロスト加工面の濃淡は濃くなり浸漬時間は短縮されるが、フッ化水素アンモニウムの濃度が3～5 w/v%で10分間浸漬した時がフロスト加工面の濃淡の濃さおよびムラのなさの観点から優れていると思われる。フッ化水素アンモニウムの濃度が5 w/v%を超えるとガラス面が部分的に酸磨きの状態となることがあり良好なフロスト加工面を得ることができない場合が生じる。グリセリンではグリコール類に比べフロスト加工面の濃淡は薄くなる。

#### 実施例 2

フッ化水素アンモニウムを12 w/v%含む水性溶液1容量に食用青色1号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコールまたはエチレングリコールまたはグリセリンのいずれか1～4容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は2.4～6 w/v%である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム12 gに水を加えて溶解し100 mlとした後、食用青色1号を0.5 mg加えて青色に着色した水性溶液にグリセリンを300 ml加えて混和し全量が400 mlのガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は3 w/v%、水の濃度は25 v/v%、プロピレングリコールの濃度は75 v/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100 mm×横100 mm×厚さ2 mmの平面ガラス、サイズが外径50 mm×高さ95 mm×厚さ1 mmのガラスコップおよびサイズが直径900 mmの鏡を用いた。このガラス板、ガラスコップおよび鏡を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に浸漬し10分間放置する。ガラス板、ガラスコップおよび鏡を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板および鏡が得られた。水性溶液に対するグリコール類およびグリセリンの容量比が2～3位の時がフロスト加

工面の濃さおよび均一性から優れていると思われる。グリセリンを用いた場合はフロスト加工面の濃淡はグリコール類に比べより薄くなる。

### 実施例 3

フッ化水素アンモニウムを 16 w/v % 含む水性溶液 1 容量に食用青色 1 号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコールまたはポリエチレングリコール 200 (平均分子量が 200 程度のポリエチレングリコール) またはポリエチレングリコール 400 (平均分子量が 400 程度のポリエチレングリコール) またはグリセリンのいずれか 1 つまたは混合の 3 容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は 4 w/v % となる。

たとえば、フッ化水素アンモニウム 16 g に水を加えて溶解し 100 ml とした後、食用青色 1 号を 0.5 mg 加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを 200 ml とポリエチレングリコール 200 を 100 ml 加えて混和し全量が 400 ml のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は 4 w/v %, 水の濃度は 25 v/v %, プロピレングリコールの濃度は 50 v/v %, ポリエチレングリコール 200 の濃度は 25 v/v % である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦 100 mm × 横 100 mm × 厚さ 2 mm の平面ガラスを用いた。このガラス板を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に 5 ~ 10 分間浸漬する。ガラス板を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。ポリエチレングリコール 200 または 400 の濃度が高い程、また平均分子量が大きくなる程フロスト加工面の濃淡は薄くなった。これ等のポリエチレングリコールの重合度は限定されたものではないが平均分子量が 200 ~ 400 程度のものが液体状のためガラスエッチング組成物の製造の点より見て好ましい。グリセリンの場合もポリエチレングリコール類と同様にグリセリンの濃度が高い程フロスト加工面

の濃淡は薄くなった。プロピレングリコールの代わりにジエチレングリコールを用いても同様の結果が得られる。

#### 実施例 4

フッ化水素アンモニウムを 15 w/v % 含む水性溶液 1 容量に食用青色 1 号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール 2 ~ 3 容量と、イソプロピルアルコールまたは 1, 2, 6-ヘキサントリオール 0 ~ 1 容量とを加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。フッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は 3 ~ 5 w/v % である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム 15 g に水を加えて溶解し 100 ml とした後、食用青色 1 号を 0.5 mg 加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを 300 ml とイソプロピルアルコールを 100 ml 加えて混和し全量が 500 ml のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は 3 w/v %, 水の濃度は 20 v/v %, プロピレングリコールの濃度は 60 v/v %, ポリエチレングリコール 200 の濃度は 20 v/v % である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦 100 mm × 横 100 mm × 厚さ 2 mm の平面ガラスを用いた。このガラス板を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に 5 ~ 10 分間浸漬する。ガラス板を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。上記アルコールの濃度が高い程、フロスト加工面の濃淡は薄くなった、他のアルコールを用いても同様の結果が得られるが均一な加工面が得にくい場合も生じる。

#### 実施例 5

フッ化水素アンモニウムを 12 w/v % およびソルビトールを 0 ~ 20 w/v % 含む水性溶液 1 容量に食用青色 1 号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール 3 容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従って、フッ化水素アンモニウムおよびソルビトールの全体に対する濃度はそれぞれ 3 w/v % および 0 ~ 5 w/v % である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム 12 g とソルビトール 20 g に水を加えて溶解し 100 ml とした後、食用青色 1 号を 0.5 mg 加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを 300 ml 加えて混和し全量が 400 ml のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は 3 w/v %, ソルビトールの濃度は 5 w/v %, 水の濃度は 25 v/v %, プロピレングリコールの濃度は 75 v/v % である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦 100 mm × 横 100 mm × 厚さ 2 mm の平面ガラスを用いた。このガラス板を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に 5 ~ 10 分間浸漬する。ガラス板を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。上記のガラスエッチング組成物ではソルビトールの濃度が高い程、フロスト加工面の濃淡は濃くなったが、他の水性溶液とプロピレングリコールの比率では逆に薄くなることもあり一貫性は余り認められない。

#### 実施例 6

フッ化水素アンモニウムを 12 w/v % および界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、リグニンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのいずれか 1 個またはそのいずれかの混合を 0 ~ 3 v/v % または w/v % を含む水性溶液 1 容量に食用青色 1 号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール 2 容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムおよび界面活性剤の全体に対する濃度はそれぞれ 4 w/v % および 0 ~ 1 v/v % または w/v % である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム 12 g とポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1.5 g に水を加えて溶解し 100 ml とした後、食用青色 1 号を 0.5 mg 加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを 200 ml 加え

## 10

て混和し全量が300mlのガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は4w/v%, ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの濃度は0.5w/v%、水の濃度は33.3v/v%、プロピレングリコールの濃度は66.7v/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100mm×横100mm×厚さ2mmの平面ガラスを用いた。このガラス板を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物をスプレー等で噴霧し5分間放置する。ガラス板を再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。上記の界面活性剤は、フロスト加工面の濃淡には余り影響は与えないが、ガラスエッチング組成物がガラス表面へ均一に付着するのを助長した。他の界面活性剤を用いても程度の違いはあるが同様の結果が得られる。

## 実施例7

フッ化水素アンモニウムを12w/v%およびショ糖を0~30w/v%含む水性溶液1容量に食用青色1号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール2容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従って、フッ化水素アンモニウムおよびショ糖の全体に対する濃度はそれぞれ4w/v%および0~10w/v%である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム12gとショ糖15gに水を加えて溶解し100mlとした後、食用青色1号を0.5mg加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを200ml加えて混和し全量が300mlのガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は4w/v%, ショ糖の濃度は5w/v%、水の濃度は33.3v/v%、プロピレングリコールの濃度は66.7v/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100mm×横100mm×厚さ2mmの平面ガラスを用いた。このガラス板を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペン



を用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に5～10分間浸漬する。ガラス板を取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。上記のガラスエッチング組成物ではショ糖の濃度が高い程、フロスト加工面の濃淡は濃くなるが他の水性溶液とプロピレングリコールの比率では逆に薄くなることもあり一貫性は余り認められない。

#### 実施例8

フッ化水素アンモニウムを5～20w/v%含む水性溶液1容量に食用青色1号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール1容量を加えて混和し、ガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は2.5～10w/v%である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム20gに水を加えて溶解し100mlとした後、食用青色1号を0.5mg加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを100ml加えて混和し全量が200mlのガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は10w/v%、水の濃度は50v/v%、プロピレングリコールの濃度は50v/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100mm×横100mm×厚さ2mmの平面ガラスおよびサイズが外径50mm×高さ95mm×厚さ1mmのガラスコップを用いた。このガラス板およびガラスコップを水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に5～10分間浸漬する。ガラス板およびガラスコップを取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。フッ化水素アンモニウムの濃度に依存してフロスト加工面の濃淡は濃くなり浸漬時間は短縮されるが、ガラス面が部分的に酸磨きの状態となることがあり良好なフロスト加工面を得ることができない場合が生じる。

#### 実施例9

フッ化水素アンモニウムを1.5～15w/v%および界面活性剤としてポリオ

## 12

キシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、リグニンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのいずれか1個またはそのいずれかの混合を0～1.5 v/v%またはw/v%を含む水性溶液2容量に食用青色1号を加えて青色に着色した後、プロピレングリコール1容量を加えて混和しガラスエッチング組成物を調整した。従ってフッ化水素アンモニウムおよび界面活性剤の全体に対する濃度はそれぞれ1～10 w/v%および0～1 v/v%またはw/v%である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム12 gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.2 gに水を加えて溶解し200 mlとした後、食用青色1号を0.5 mg加えて青色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを100 ml加えて混和し全量が300 mlのガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は8 w/v%，ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの濃度は0.8 w/v%、水の濃度は66.7 v/v%、プロピレングリコールの濃度は33.3 v/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100 mm×横100 mm×厚さ2 mmの平面ガラスおよびサイズが外径50 mm×高さ95 mm×厚さ1 mmのガラスコップを用いた。このガラス板およびガラスコップを水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物中に5～10分間浸漬する。ガラス板およびガラスコップを取り出し再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板が得られた。フッ化水素アンモニウムの濃度に依存してフロスト加工面の濃淡は濃くなり浸漬時間は短縮されるが、ガラス面に部分的に酸磨きの状態が生じたり、フロスト加工面に荒さが目立つようになることがある。界面活性剤の添加によりこれらの状態が多少改善される傾向が生じることがある。

## 実施例10

フッ化水素アンモニウムを12 w/v%含む水性溶液1容量に食用緑色3号を

## 13

加えて緑色に着色した後、プロピレングリコール2容量を加えて混和する。この溶液の全量に対して1～10 w/v%のヒドロキシプロピルセルロースを加えて攪拌し、均一なゲル状のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの全体に対する濃度は4 w/v%である。

たとえば、フッ化水素アンモニウム12 gに水を加えて溶解し100 mlとした後、食用緑色3号を0.5 mg加えて緑色に着色した水性溶液にプロピレングリコールを200 ml加えて混和し全量を300 mlとする。この溶液にヒドロキシプロピルセルロースを10.5 g加えて攪拌し、均一なゲル状のガラスエッチング組成物を調整する。従ってフッ化水素アンモニウムの濃度は4 w/v%、水の濃度は33.3 v/v%、プロピレングリコールの濃度は66.7 v/v%、ヒドロキシプロピルセルロースの濃度は3.5 w/v%である。

かかるガラスエッチング組成物を用いて次のようにフロスト加工を行う。すなわち、被加工基材として、サイズが縦100 mm×横100 mm×厚さ2 mmの平面ガラス、サイズが外径50 mm×高さ95 mm×厚さ1 mmのガラスコップおよびサイズが直径900 mmの鏡を用いた。このガラス板、ガラスコップおよび鏡を水道水で洗い、水を拭き取り青色の油性ペンを用いて必要な部分にマスキングを行った後、上記のガラスエッチング組成物を筆で塗布しまたはチューブを用いて押し出して塗布し5～10分間放置する。ガラス板、ガラスコップおよび鏡を再び水道水で洗うと、マスキングを施していない表面部分がフロスト加工されたガラス板、ガラスコップおよび鏡が得られた。

ヒドロキシプロピルセルロースの量は、筆を用いて塗布するには全量に対し1～3.5 w/v%程度が好ましい範囲であり、ガラスにチューブを用いて押し出して塗布するには4 w/v%程度以上が好ましい。ヒドロキシプロピルセルロースの平均粘度は限定されたものではないが150～400 mps (2%水溶液, 20℃)程度がフロスト加工の濃淡およびその扱い易さの点より見て好まし範囲である。他のゲル化剤を用いた場合、均一なゲルを得るにはヒドロキシプロピルセルロースに比べてかなりの量を必要とする物もある。更にフロスト加工の濃淡は薄く均一な加工面が得にくい場合も生じる。

### 産業上の利用可能性

本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されているような効果を奏する。

(1) 請求の範囲第1項、請求の範囲第7項、請求の範囲第8項、請求の範囲第9項の発明によれば、本発明のガラスエッチング組成物は、人体に極めて有害なフッ酸を含まずフッ化物しか含有していないにもかかわらず、特に最も良好なフロスト加工面を得ることが出来るフッ化水素アンモニウムでは、その濃度は4w/v%以下で十分であり、極めて安全性が高い。たとえば、フッ化水素アンモニウムのマウスに対する経口のLD50値は129mg/kgであるため、この濃度における本発明のガラスエッチング組成物の経口のLD50値はおよそ3225mg/kgとなり、我が国の劇物の判定基準であるマウスに対する経口のLD50値30-300mg/kgに比較して少なくとも10倍以上安全な値を示す。更に、フッ化水素アンモニウムを用いてフロスト加工を行う際には、そのガラスエッチング組成物を酢酸、クエン酸またはリン酸およびそれらの緩衝剤を加えて任意のPHにする必要がない。それ故、フッ化水素アンモニウムが余分の酸やアルカリと接触することがないため、有害なフッ化水素ガスやアンモニアガスの発生を抑制できる。従って、作業を安全に行うためにはゴーグルやゴム手袋等の保護具類の着用が不可欠であると共に排気設備を必要とした従来のフッ素系ガラスエッチング組成物に対して、本発明が提供するガラスエッチング組成物は排気設備を必要とせず素手で取り扱いが可能であり、かつ皮膚に付着した場合でも本発明のフロスト加工時間程度においては何等問題を生じなかった。

更には本発明のガラスエッチング組成物中の水と水混和性有機溶媒たとえばグリコール類およびグリセリン等の比率を従来法と全く違う比率にすることにより、フッ化物たとえばフッ化水素アンモニウムの濃度が著しく低減できた。従って、本発明のガラスエッチング組成物によるエッチング作用は非常に穏和であり、かつ形成されるビットの大きさが均一化されると共にビット自体が非常に細かいため、フロストされた加工面は非常に手触りが良く通常の透明ガラスに匹敵するも

のである。それ故、フロスト加工面に金や銀その他のインクを用いて文字や図柄を印刷した際に、インクの光沢をなくさずに非常に優雅で気品のあるガラス製品を得ることが可能である。

更には従来法では困難であった極めて薄いガラスや、曲面ガラスや管状のガラスにもフロスト加工を施すことができる。

更にはフロスト加工は室温でさしつかえなくそのエッチング速度は緩和であるため、たとえば分単位で、1分、5分、10分とエッチング時間を変化させることによりフロスト加工に濃淡を付けることができる効果を有する。

更にはガラスエッチング組成物中のフッ化物たとえばフッ化水素アンモニウムの濃度を変化させあるいは水、水混和性有機溶媒たとえばグリコール類およびグリセリンの割合を変化させることにより、更に他のアルコール等を加えることによりフロスト加工に濃淡を付けることができる効果を有する。界面活性剤は、界面張力の低下作用を通してぬれを助長しガラスエッチング組成物がガラス表面に均一に付着するのを助長するが、本発明においては水混和性有機溶媒がその役割を果たしているため際立った改善は認められなかった。

このように本発明の液体状のガラスエッチング組成物は、前記に示したように極めて少量のフッ化物たとえばフッ化水素アンモニウムと化粧品や医薬品に使用されているグリコール類およびグリセリンを含むアルコールと界面活性剤および食料品にも使用されているショ糖からなっており、またゲル状のガラスエッチング組成物は、液体状のガラスエッチング組成物に化粧品や医薬品に使用されているゲル化剤たとえばヒドロキシプロピルセルロースを加えたものであるため、本発明のガラスエッチング組成物は、フッ素系ガラスエッチング剤における最も重要な問題の1つである環境汚染および人体への危険性の問題を解決することができる効果がある。

また、本発明のガラスエッチング組成物中にはフッ酸が含まれず、また硫酸、硝酸や塩酸等も含まれていないため、ガラス表面に複雑な模様や絵および文字等をエッチングするのに適したシルクスクリーン印刷法やその他の印刷法にも充分適用できる効果を有し、また、マスキングテープ以外にも自作のシールや油性ペ

ン、油性絵具、樹脂絵具およびアクリル絵具を用いてマスキングを行うことにより絵や模様および文字等ガラス表面の1部分にフロスト加工を施すことができる効果を有する。

また、本発明のガラスエッチング組成物では、環境汚染を引き起こさず、また極めて安全かつ手軽に、平面や曲面および管状その他任意形状のガラス表面の全体またはマスキングを行うことにより絵や模様および文字等をガラス表面の1部分にフロスト加工を施すことができる効果を有する。

また、本発明のガラスエッチング組成物によるガラス表面へのフロスト加工に際しては、特別な前処理および後処理の必要がない。

また、本発明のガラスエッチング組成物は、温度や湿度および紫外線に対する高い耐候性を有しているため、繰り返し使用がで、更に、本発明のガラスエッチング組成物を特殊なる紙を用いてろ過することにより、フッ化物を含む水相と水混和性有機溶媒相とに分離できるために、劣化したフッ化物を含む水相だけ廃棄し水混和性有機溶媒相を回収することができる効果を有する。

(2) 請求の範囲第2項及び請求の範囲第10項の発明によれば、ゲル化剤を添加するためガラスエッチング組成物中のゲル化剤の濃度を変化させることにより、様々な粘度を持つゲル状のガラスエッチング組成物を調整することができると共に、ガラスエッチング組成物のガラス表面に対する接着性が増すことにより優れたフロスト加工面を得ることができる効果を有する。

(3) 請求の範囲第3項の発明によれば、ショ糖によりガラスエッチング組成物の安定性に寄与する効果がある。

(4) 請求の範囲第4項及び請求の範囲第11項の発明によれば、ガラスエッチング組成物に界面活性剤を加えたために、界面張力の低下作用を通してぬれを助長することになり、スプレー等で噴霧してフロスト加工を行う際にガラスエッチング組成物がガラス表面に均一に付着するのを助長することができる効果がある。

(5) 請求の範囲第5項の発明によれば、酢酸等および緩衝剤を加えて任意のPHにすることができるため安定した性状となり、使用しやすい効果がある。

## 17

(6) 請求の範囲第6項の発明によれば、ガラスエッチング組成物に色素を加えて着色するため、視覚的にも安全性を高めると共に水で薄めて廃棄する際の目安とすることができる効果があり、色素は水溶性の物であれば幅広く使用できる効果がある。

(7) 請求の範囲第12項の発明によれば、マスキング法により遮蔽して本発明の液体状としたガラスエッチング組成物に浸漬または塗布しその後洗浄するために、簡単な作業で所望の模様、図柄等を自在に現出することができ、工芸的にも高度な製品とすることができる効果がある。

(8) 請求の範囲第13項の発明によれば、ゲル状のガラスエッチング組成物を筆および刷毛で塗布し、またはチューブより押し出してエッチングをするものであるため、ガラス表面への模様や図柄等の現出が行いやすく、かつ保存、管理も容易となる効果がある。

(9) 請求の範囲第14項の発明によれば、液体状またはゲル状のガラスエッチング組成物でガラス表面をエッチングした後、ガラス表面に付着したフッ化物を主体としたガラスエッチング組成物の洗浄が水で簡便にかつ確実に行いうる効果を有する。

(10) 請求の範囲第15項の発明によれば、ガラス表面のエッチングが必要でない部分をマスキング法により遮蔽して、本発明のガラスエッチング組成物によりエッチングする際に、マスキングの材料を油性ペンや油性絵具やアクリル絵具やマスキングテープや、シール等を用い、あるいはシルクスクリーン印刷法やその他の印刷法を用いるために、簡便にして正確な多様の模様や図柄を現出することができ、製品の工芸的価値を更に向上することができる効果がある。

## 請 求 の 範 囲

1. 1～10重量／容量％（以下w／v％とする）のフッ化物に20～80容量／容量％（以下v／v％とする）の水および20～80v／v％の水混和性有機溶媒を加えて液体状としたガラスエッチング組成物。
2. 請求項1記載の液体状ガラスエッチング組成物にゲル化剤を添加してなるゲル状のガラスエッチング組成物。
3. 請求項1ないし請求項2のいずれかに記載の組成物に安定剤としてショ糖を添加してなるガラスエッチング組成物。
4. 請求項1ないし請求項3記載のいずれかの組成物に界面活性剤を添加してなるガラスエッチング組成物。
5. 請求項1ないし請求項4記載のいずれかの組成物に酢酸、クエン酸、リン酸のうちいずれか1個およびそれらの緩衝剤を加えて任意のPHにしてなるガラスエッチング組成物。
6. 請求項1ないし請求項5記載のいずれかの組成物に色素を加えて着色してなるガラスエッチング組成物。
7. フッ化物がフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素カリウム、フッ化水素アンモニウムから選ばれる少なくとも1つの化合物である請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。
8. 水が水道水、イオン交換水、蒸留水、地下水、湧水、ろ過水のいずれかまたはそれらの二個以上の混合物である請求項1ないし請求項7のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。
9. 水混和性有機溶媒がグリセリンやメチルグリコール、エチルグリコール、メチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリメチレングリ



コール、ポリエチレングリコール等のグリコール類やエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類やメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1, 2-エタングリオール、1, 2-プロパングリオール、1, 3-プロパングリオール、1, 4-ブタングリオール、1, 2, 3-プロパントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール等のアルコール類から選ばれる少なくとも1つの化合物である請求項1ないし請求項8のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。

10. ゲル化剤がヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、トラガントガム、キサンタムガム、ベントナイト、ビーガム、ゼラチン、寒天、ポリアクリン酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、アクリン酸エステル系重合体、イソブチルマレイン酸共重合体、アクリン酸/メタクリル酸共重合体、アクリン酸/マレイン酸共重合体およびこれ等に準ずる物から選ばれる少なくとも1つの化合物である請求項2ないし請求項9のいずれかに記載のゲル状のガラスエッチング組成物。

11. 界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カルシウム、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸塩等のアニオン性界面活性剤やポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、

## 20

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンオレエート、ソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の非イオン性界面活性剤やジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキルベタイン等の両性界面活性剤およびオクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1つの化合物である請求項4ないし請求項10のいずれかに記載のガラスエッチング組成物。

12. ガラス表面を洗浄した後、洗浄液を完全に拭き取り、ガラス表面のエッチングが必要でない部分をマスキング法により遮蔽し、請求項1、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項11のいずれかに記載の液体状のガラスエッチング組成物に浸漬するかあるいは塗布してエッチングを行い、ガラス表面を再び洗浄し、マスキング部分と共にガラス表面に残留したガラスエッチング組成物を除去することを特徴とするガラス表面のフロスト加工法。

13. ガラス表面を洗浄した後、洗浄液を完全に拭き取り、ガラス表面のエッチングが必要でない部分をマスキング法により遮蔽し、請求項2ないし請求項11のいずれかに記載のゲル状のガラスエッチング組成物に浸漬するかあるいは筆および刷毛で塗布しまたはチューブより押し出してガラス表面に塗布しエッチング

## 21

を行い、ガラス表面を再び洗浄し、マスキング部と共にガラス表面に残留したガラスエッチング組成物を除去することを特徴とするガラス表面のフロスト加工法。

14. 洗浄液が水、石鹼、家庭用洗剤のいずれかである請求項12、請求項13のいずれかに記載のガラス表面のフロスト加工法。

15. マスキングを油性ペン、油性絵具、樹脂絵具、アクリル絵具、マスキングテープ、シール、シルクスクリーン印刷法、その他の印刷法のいずれかにより行う請求項12ないし請求項14のいずれかに記載のガラス表面のフロスト加工法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02752

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C15/00, H01L21/306, H01L21/308

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 4921626, A (Automark Corporation), 01 May, 1990 (01.05.90), Full text (Family: none)	1-15
Y	EP, 586126, A1 (Kim, Tae Hwan), 09 March, 1994 (09.03.94), Full text & JP, 08-005694, B2, Full text & JP, 05-202244, A & KR, 9502233, B1	1-15
Y	EP, 444809, A1 (AMERICAN TELEPHONE AND TELEGRAPH COMPANY), 04 September, 1991 (04.09.91), page 3, Column 3, lines 36 to 46; Column 4, lines 20 to 25, lines 48 to 54; Claims 1 to 2, 4 & JP, 07-172866, A Claims 1 to 2, 4; Par. Nos. [0014], [0019], [0024] & US, 5091053, A & US, 5448672, A	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 July, 2000 (17.07.00)

Date of mailing of the international search report  
25 July, 2000 (25.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02752

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C03C15/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C03C15/00, H01L21/306, H01L21/308

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4921626, A (Automark Corporation), 01. 5月. 1990 (01. 05. 90), 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	EP, 586126, A1 (Kim, Tae Hwan), 09. 3月. 1994 (09. 03. 94), 全文 & JP, 08-005694, B2, 全文 & JP, 05-202244, A & KR, 9502233, B1	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 07. 00

国際調査報告の発送日

25.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子 印

4G

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 444809, A1 (AMERICAN TELEPHONE AND TELEGRAPH COMPANY), 04. 9月. 1991 (04. 09. 91), 第3頁, 第3欄, 第36-46行, 第4欄, 第20-25行, 第48-54行, 請求項1-2, 4 & JP, 07-172866, A, 請求項1-2, 4, 【0014】, 【0019】, 【0024】段落 & US, 5091053, A & US, 5448672, A	1-15



77  
Translation  
09/02/2002

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MIWA-1	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02752	International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C03C 15/00		
Applicant MIWA, Hiroshi		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 27 November 2000 (27.11.00)	Date of completion of this report 05 June 2001 (05.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02752

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02752

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Document 1: US, 4921626, A1 May, 1990 (01.05.90)  
Document 2: EP, 586126, A1, 9 March, 1994 (09.03.94)  
Document 3: EP, 444809, A1, 4 September, 1991 (04.09.91)

The subject matters of claims 1-15 do not appear to involve an inventive step in view of documents 1-3 cited in the ISR.

## Claims 1, 2, 5, 7-10 and 12-15

A person skilled in the art could have easily adjusted the ammonium hydrogenfluoride content of an etching composition described in document 1, depending on the desired etching level, the amounts of additives, etc.

## Claim 3

Document 1 does not disclose a technical means of adding sucrose, but both the invention of the present application and the invention described in document 2 (1) face a problem of obtaining a glass etching composition that allows easy etching work without containing hydrofluoric acid, and (2) employ a similar technical means. So, a person skilled in the art could have easily conceived of using the technical means of adding sucrose to an etching composition described in document 2 to the constitution of claim 3.

## Claims 4 and 11

It is a well-known technique in this technical field to add the surfactant described in claim 11 to the etching composition described in document 1, and a person skilled in the art could have easily conceived of it.

## Claim 6

A person skilled in the art could have easily conceived of adding a coloring matter to the etching composition described in document 1.

## Claim 7

Document 3 describes adding acetic acid and phosphoric acid.



P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 22 JUN 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 MIWA-1	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02752	国際出願日 (日.月.年) 26.04.00	優先日 (日.月.年) 27.04.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup> C03C15/00		
出願人 (氏名又は名称) 三輪 博		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.11.00	国際予備審査報告を作成した日 05.06.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高崎 久子	4G 9635
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		





## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-15

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-15

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: US, 4921626, A, 01. 5月. 1990

文献2: EP, 586126, A1, 09. 3月. 1994

文献3: EP, 444809, A1, 04. 9月. 1991

請求の範囲1-15に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-3より進歩性を有しない。

請求の範囲1-2, 5, 7-10, 12-15について

文献1に記載されたエッチング組成物のフッ化水素アンモニウム含有量を、所望のエッチング量や添加物の添加量等に応じて調整することは、当業者であれば容易になし得たものである。

請求の範囲3について

文献1にはショ糖を添加するという技術手段は開示されていないが、本願発明と文献2記載の発明は、いずれもフッ酸を含まず手軽にエッチング加工のできるガラスエッチング組成物を得ることを課題とし、同様の技術手段を採用したものである。よって、文献2に記載されているエッチング組成物にショ糖を添加するという技術手段を、請求の範囲3の構成に転用することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲4, 11について

文献1記載のエッチング組成物に、請求の範囲11記載の界面活性剤を添加することは、当該分野における周知技術であって、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲6について

文献1記載のエッチング組成物に、色素を添加することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲7について

文献3には、酢酸、燐酸を添加することが記載されている。

10

EP



PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 MIWA-1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/02752	国際出願日 (日.月.年) 26.04.00	優先日 (日.月.年) 27.04.99	
出願人 (氏名又は名称) 三輪 博			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl' C03C15/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl' C03C15/00, H01L21/306, H01L21/308		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4921626, A (Automark Corporation), 01. 5月. 1990 (01. 05. 90), 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	EP, 586126, A1 (Kim, Tae Hwan), 09. 3月. 1994 (09. 03. 94), 全文 & JP, 08-005694, B2, 全文 & JP, 05-202244, A & KR, 9502233, B1	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	17. 07. 00	国際調査報告の発送日 25.07.00
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高崎 久子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416





C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	<p>EP, 444809, A1 (AMERICAN TELEPHONE AND TELEGRAPH COMPANY), 04. 9月. 1991 (04. 09. 91),  第3頁, 第3欄, 第36-46行, 第4欄, 第20-25行,  第48-54行, 請求項1-2, 4  &amp; JP, 07-172866, A, 請求項1-2, 4,  【0014】, 【0019】, 【0024】段落  &amp; US, 5091053, A  &amp; US, 5448672, A</p>	1-15





(11) Publication number : **0 586 126 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application number : **93306407.3**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C03C 15/00**

(22) Date of filing : **13.08.93**

(30) Priority : **14.08.92 KR 1467592**

(43) Date of publication of application :  
**09.03.94 Bulletin 94/10**

(84) Designated Contracting States :  
**DE FR GB IT**

(71) Applicant : **Kim, Tae Hwan**  
**401 Nonhyun Villa, 135-1, Nonhyun-dong**  
**Kangnam-ku, Seoul (KR)**

(71) Applicant : **Kim, Jung Hyung**  
**521-14, Sipchung 2-dong**  
**Buk-ku, Inchon (KR)**

(72) Inventor : **Kim, Jung Hyung**  
**521-14 Sipchung 2-dong**  
**Buk-Ku, Inchon (KR)**  
Inventor : **Gimm, Soon Ho**  
**126-106 Olympic Apt, 89,**  
**Bangyl-dong, Songpa-ku, Seoul (KR)**

(74) Representative : **Laredo, Jack Joseph**  
**Elkington and Fife Prospect House 8**  
**Pembroke Road**  
**Sevenoaks, Kent TN13 1XR (GB)**

(54) **Glass etching composition and method.**

(57) The present invention provides an improved glass etching composition which does not contain any materials such as hydrofluoric acid, causing environmental pollution. The etching composition comprises a first solution of a flow modifier and ammonium bifluoride in purified glycerine; and a second solution of ammonium bifluoride and ferric chloride in purified glycerine.

**EP 0 586 126 A1**



## FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a glass etching composition and a method for etching a glass surface therewith.

## DESCRIPTION OF THE PRIOR ART

Several methods for etching glass articles are known in the art. Among these, a conventional method is to treat a glass surface with an etching solution comprising hydrofluoric acid as an active ingredient.

However, hydrofluoric acid is now recognized as a major causative substance which may give rise to the problem of environmental pollution, and has thus been refrained from use in many countries. Moreover, since hydrofluoric acid is very toxic and fatal to the human body, there have existed serious problems in terms of safety and health of workers in the field handling the same. For example, when the skin is exposed to hydrofluoric acid, it usually induces a sharp pain and may injure or destroy the skin tissue. In addition, hydrofluoric acid vapor may cause aphasia to a worker when it invades his throat upon inhalation. A pulmonary edema may result if the vapor invades the lungs. In the worst case, the liver may be injured by the vapor, and the injury may subsequently result in death. In order to minimize the accidents that may arise from the use of hydrofluoric acid in glass etching, extensive efforts have heretofore been exerted. As a result, a variety of auxiliary facilities has been developed for preventing the environmental pollution and physical injury to workers. However, these efforts do not solve the problems mentioned above.

Furthermore, the etching method involving the use of hydrofluoric acid suffers from the drawback that it is difficult to engrave or etch a complex pattern or character on glass with it. In an attempt to overcome this drawback, it has been suggested to conduct the etching process using the so-called "silk screen printing technique." However, since the printing inks currently used cannot endure strong acidic etchants such as hydrofluoric acid, the printing technique is rarely practiced in the field of processing of the glass articles.

An attempt has been made to reduce or avoid the use of hydrofluoric acid which has been a fundamental cause for the problems mentioned above. A representative approach involves the use of ammonium bifluoride in place of hydrofluoric acid. For example, U.S. Patents 2,622,016 and 3,616,098 teach an etching method employing ammonium bifluoride in combination with hydrofluoric acid. U.S. Patent 4,921,626 discloses a glass etching composition comprising ammonium bifluoride, xanthum gum, water, and propylene glycol.

We, the inventors, have intensively conducted a wide range of studies in order to develop an improved

glass etching composition which does not contain hydrofluoric acid and contains ammonium bifluoride in a reduced amount. As a result, the inventors have discovered that a glass etching composition containing ammonium bifluoride as an etchant for glass and purified glycerine as a solvent exhibits improved workabilities and good compatibilities to silk screen printing.

## SUMMARY OF THE INVENTION

It is therefore an object of the invention to provide an improved glass etching composition which solves the problems of environmental pollution and the physical injury to workers.

It is another object of the invention to provide an improved glass etching composition which can engrave an exquisite pattern or character on glass by the silk screen printing technique, which is a far advanced engraving method compared with the conventional method using masking tapes.

These and other objects of the invention can be accomplished by an improved glass etching composition according to the invention comprising a first solution of a flow modifier and ammonium bifluoride in purified glycerine; and a second solution of ammonium bifluoride and ferric chloride in purified glycerine.

A further objects of the invention will become apparent through reading the remainder of the specification.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

According to the present invention, a glass etching composition is provided, which comprises the following two solutions:

(a) a first solution of 25 to 35 parts by weight of a flow modifier and 25 to 35 parts by weight of ammonium bifluoride in 100 parts by weight of purified glycerine; and

(b) a second solution of 25 to 35 parts by weight of ammonium bifluoride and 10 to 15 parts by weight of ferric chloride in 100 parts by weight of purified glycerine.

The proportional ratio by weight of the first and the second solutions is within the range from 1:1 to 2:1.

Specifically, the first solution is prepared by heating a solution of a flow modifier in purified glycerine in a water bath, adding ammonium bifluoride thereto, and then agitating and cooling the resulting mixture to room temperature. The second solution is prepared by heating purified glycerine in a water bath, adding ammonium bifluoride and ferric chloride thereto in the order, and then agitating and cooling the resulting mixture to room temperature, followed by removing any precipitates by filtration.

The glass etching composition according to the



invention does not contain the highly toxic hydrofluoric acid. Moreover, the etching composition of the invention contains the less toxic ammonium bifluoride in an amount less than that in the prior art glass etching compositions.

The reduction in the amount of ammonium bifluoride in the glass etching composition of the invention is attributed to the use of purified glycerine. The presence of purified glycerine serves to enhance the glass etching activity of ammonium bifluoride. Thus, according to the invention, it is possible to use ammonium bifluoride in the etching composition of the invention by an amount less than that in the conventional glass etching compositions. Glycerine has been widely used in the field of manufacturing of cosmetics, foodstuffs, perfumes, antifreezing solutions, and so forth. This material has also been often used as a solvent for various chemicals. Any known, purified glycerine which is nontoxic and harmless to the human body may be used in the etching composition of the invention.

A flow modifier is added in the first solution of the glass etching composition according to the invention in order to control the flow rate of the etching composition when the composition flows downward on the surface of the glass. These modifiers may include sugar, starch syrup, grain syrup, honey, and the like. Among these, sugar is preferred in view of the fact that it exhibits an additional function of inhibiting the ammonium bifluoride from being reduced at a lower temperature.

Ferric chloride is added to the second solution of the composition of the invention. By adding this component to the second solution, the glass etching activity of the ammonium bifluoride component contained can be enhanced.

The glass etching composition according to the invention may optionally contain an amount of water in addition to the first and the second solutions. The amount of water to be used can be varied within a wide range depending on both the types of the etching methods and the chemical properties of the glass to which the etching composition is applied. Generally, it is suitable to add water in an amount of about 10% based on the total weight of the first and the second solutions of the etching composition.

The composition of the invention is preferably used to etch glass articles in accordance with any of the conventional methods of etching glass. In a preferred embodiment, the glass surface is first cleaned by flushing with water and wiping the glass dry. After cleaning, the surface of the glass where etching is not required is optionally protected from being contacted with the etching composition by applying a masking tape made of the conventional etchant-resistant materials on the surface of glass. Then, the glass article with portions covered with the masking tape, is treated with the etching composition of the invention in a

conventional manner, for example, by dipping the glass into the etching composition or spraying the etching composition a surface of the glass article. The time required for treating the glass with the etching composition depends on the object of the etching. However, it may be usually completed within 2 to 3 minutes. After completion of the etching treatment, the glass is cleaned again with water to remove the residual etching composition therefrom.

In the case where a sophisticated pattern or character is to be marked on the surface of glass, it is possible to conduct the etching by means of the silk screen printing techniques conventionally known in the art. The printing inks that have been conventionally used in the silk screen printing techniques are not deteriorated by the etching composition of the invention because it contains no strong acidic component such as hydrofluoric acid. Thus, the etching composition of the invention may also be successfully used in the etching process utilizing the silk screen printing technique. The glass articles obtained by employing this etching method have such various and exquisite patterns or characters that may attract the consumer's attention.

#### **DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

The present invention will be illustrated in greater detail by way of the following example. The example is presented for illustration purpose only and should not be construed as limiting the invention which is properly delineated in the claims.

#### **EXAMPLE**

0.9 Kg of sugar was added to 3 kg of purified glycerine to solution. The mixture was heated in a water bath at 90°C for 30 minutes. To the mixture, 0.9 kg of ammonium bifluoride was added immediately. The resulting mixture was thoroughly agitated and cooled to room temperature to give a first solution.

Separately, 3 kg of purified glycerine was heated in a water bath at 90°C for 30 minutes, and then 0.9 kg of ammonium bifluoride was added thereto. After adding 0.3 kg of ferric chloride, the resulting mixture was thoroughly agitated and cooled to room temperature. The precipitates were filtered off to give a second solution.

The first and the second solutions thus obtained were then admixed in a ratio by weight of 1:1 to 2:1 to give a glass etching composition according to the invention.

#### **Claims**

1. A glass etching composition comprising:





- (a) a first solution of 25 to 35 parts by weight of a flow modifier and 25 to 35 parts by weight of ammonium bifluoride in 100 parts by weight of glycerine; and
- (b) a second solution of 25 to 35 parts by weight of ammonium bifluoride and 10 to 15 parts by weight of ferric chloride in 100 parts by weight of glycerine, the proportional ratio by weight of the first and the second solutions being within the range from 1:1 to 2:1.
2. The glass etching composition according to Claim 1 wherein water is present therein in an amount of about 10% based on the total weight of said glass etching composition.
3. The glass etching composition according to any one of Claim 1 wherein said flow modifier is selected from the group consisting of sugar, starch syrup, grain syrup, and honey.
4. The glass etching composition according to Claim 1 wherein said first solution is prepared by heating a solution of a flow modifier in purified glycerine in a water bath, adding ammonium bifluoride thereto, and then agitating and cooling the resulting mixture to room temperature; and said second solution is prepared by heating purified glycerine in a water bath, adding ammonium bifluoride and ferric chloride thereto in the order, and then agitating and cooling the resulting mixture to room temperature, followed by removing any precipitates by filtration.
5. A method of etching a glass surface comprising the steps of:
- (a) cleaning said glass surface;
  - (b) optionally, protecting the surface by applying a mask onto the portion where etching is not required;
  - (c) treating said glass surface with the etching composition according to Claim 1; and
  - (d) washing the glass surface thus treated.
6. The glass etching composition according to Claim 2 wherein said flow modifier is selected from the group consisting of sugar, starch syrup, grain syrup, and honey.
7. The method of Claim 5 wherein the etching composition contains about 10% water, based on the total weight of the composition.
8. The method of Claim 5 wherein the flow modifier of the etching composition is selected from the group consisting of sugar, starch syrup, grain syrup, and honey.





European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 93 30 6407

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.5)
P, Y	WO-A-92 18354 (H. RISTAU) * page 11, line 19 - line 35 *	1-8	C03C15/00
Y	GB-A-302 582 (ELEKTRISCHE GLULAMPENFABRIK WATT A.G.) * page 1, line 82 - line 101 *	1-8	
D, A	US-A-4 921 626 (T.A. RHODENBAUGH) * claim 1 *	1	
A	US-A-4 781 792 (J.V. HOGAN) * column 6, line 47 - line 60; claims 15, 16 *	1	
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.5)
			C03C
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 6 December 1993	Examiner Reedijk, A
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons A : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			

EPO FORM 1503 (12.92) (P04C01)

